

008278047

WPI Acc No: 1990-165048/199022

XRAM Acc No: C90-071923

XRFX Acc No: N90-128161

**Laminated combustion catalyst element - has metal substrate supporting
oxidn. resistant and washcoat layers**

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO (GENE)

Inventor: BEEBE K W

Number of Countries: 011 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 370244	A	19900530	EP 89119635	A	19891023	199022 B
NO 8904599	A	19900618				199030
JP 2211255	A	19900822	JP 89294118	A	19891114	199040
CN 1042981	A	19900613				199111
US 5047381	A	19910910	US 88273537	A	19881121	199139
EP 370244	B1	19930324	EP 89119635	A	19891023	199312
DE 68905571	E	19930429	DE 605571	A	19891023	199318
			EP 89119635	A	19891023	
JP 3037348	B2	20000424	JP 89294118	A	19891114	200025

Priority Applications (No Type Date): US 88273537 A 19881121

Cited Patents: DE 3809226; EP 111610; GB 832031; US 4289652; US 4603547; WO
8604265; EP 262962

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 370244	A	7		
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL				
JP 3037348	B2	4	B01J-035/02	Previous Publ. patent JP 2211255
US 5047381	A	5		
EP 370244	B1 E	7	B01J-037/02	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL				
DE 68905571	E		B01J-037/02	Based on patent EP 370244

Abstract (Basic): EP 370244 A

Element has a metal alloy substrate (1), a layer (2) e.g. of noble metal, to prevent oxidn. of the substrate and a metal oxide wash coat (3) contg. a combustion catalyst. Pref. substrate (1) is a steel alloy or alloy contg. Al, Cr, Ni, and/or Fe etc, and is in the form of a foil. Wash coat (3) is e.g. Al₂O₃ and catalyst can be Pt, Pd, Rh or metal oxide etc.

Pref. oxidn. resistant layer (2) is below 0.0001 ins. thick and is Pt, Pd or Ru etc.

USE/ADVANTAGE - Element can be operated in an oxidn. atmos. at high temps. for extended time periods e.g. at 1800-2500 deg.F and is partic. used as a combustion catalyst in reaction zones of gas turbines leading to a redn in exhaust emissions. Service life can be up to 8000 hrs. Element is esp. fabricated as a honeycomb. Resistant layer (2) may be applied to substrate (1) as a plasma spray.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): EP 370244 B

A laminated catalyst element, comprising: (i) a metal support substrate; (ii) a catalytically active oxidation resistant layer provided over said metal support substrate for preventing high temperature oxidation of said metal support substrate, said oxidation resistant layer being in the form of a continuous coating consisting of a noble metal said noble metal being selected from the group consisting of platinum, palladium, rhodium, iridium, osmium and ruthenium; (iii) a metal oxide coating, provided over said oxidation resistant layer; and (iv) a combustion catalyst provided on said metal oxide coating.

(Dwg.1/1)

Abstract (Equivalent): US 5047381 A

Laminate catalyst element comprises (a) providing a catalytically active noble metal oxidn. resistant layer over a provided metal support substrate; (b) a metal oxide coating and (c) providing a combustion

BEST AVAILABLE COPY

catalyst on the metal oxide coating. Catalytically active noble metal oxidn. resistant layer is either Pt, Pd, Rh, Ir, Os or Ru. Metal oxide coating is either alumina, zirconia or thoria. Combustion catalyst is either Pt, Pd, Rh, Ir, Cr oxides, Fe oxides, Co oxides, La oxides Ni oxides, My oxides or Cu oxides. Noble metal oxidn. resistant layer provides a sec. source of combustion catalyst due to catalytic activity. Pref. metal support substrate comprises a steel alloy esp. a metal foil. USE/ADVANTAGE - Catalyst element is partic. suited for use in catalytic reactor bed of an industrial gas turbine. Reactor bed withstands high operating temps.

(5pp)

Title Terms: LAMINATE; COMBUST; CATALYST; ELEMENT; METAL; SUBSTRATE; SUPPORT; OXIDATION; RESISTANCE; WASHING; COAT; LAYER

Derwent Class: J09; M13; Q51; Q73

International Patent Class (Main): B01J-035/02; B01J-037/02

International Patent Class (Additional): B01D-053/94; B01J-021/10;
B01J-023/38; B01J-023/63; B01J-023/652; B01J-023/89; B01J-032/00;
B01J-035/00; B01J-037/34; F01N-003/28; F23R-003/40

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): J01-E02D; J04-E04; M13-H; N01-B; N02; N03-A

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A212 A424 A426 A427 A428 A429 A544 A545 A546 A657 A676 A677 A678
A758 A765 A890 A940 C108 C730 C810 M411 M730 M903 Q421

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3037348号

(P3037348)

(45) 発行日 平成12年4月24日 (2000. 4. 24)

(24) 登録日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	P I	
B 0 1 J 35/02	3 1 1	B 0 1 J 35/02	3 1 1 A
B 0 1 D 53/94		23/38	Z A B A
B 0 1 J 23/38	Z A B	F 0 1 N 3/28	3 0 1 P
23/63		F 2 3 R 3/40	E
23/652		B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
請求項の数 9 (全 4 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平1-294118	(73) 特許権者	999999999
(22) 出願日	平成1年11月14日 (1989. 11. 14)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケ ネクタデー、リバーロード、1番
(65) 公開番号	特開平2-211255	(72) 発明者	ケネス・ウィンストン・ペープ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ガル ウェイ、ジョッキイ・ストリート、アー ル・ディー・ナンバー2 (番地なし)
(43) 公開日	平成2年8月22日 (1990. 8. 22)	(74) 代理人	999999999
審査請求日	平成8年10月4日 (1996. 10. 4)		弁理士 生沼 徳二
(31) 優先権主張番号	2 7 3, 5 3 7		
(32) 優先日	昭和63年11月21日 (1988. 11. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		審査官	関 美祝
		(56) 参考文献	特開 昭57-42338 (J P, A) 特開 昭61-291718 (J P, A) 特開 昭61-55313 (J P, A) 米国特許4289652 (U S, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接触燃焼反応器ベッド用の積層支持体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 金属支持体、(b) 前記金属支持体の高温酸化を防止するため前記支持体上に設置された貴金属から成る耐酸化層、(c) 前記耐酸化層上に設置された熱安定性の金属酸化物被膜、および(d) 前記金属酸化物被膜上に設置された燃焼触媒の諸要素から成ることを特徴とする積層触媒素子。

【請求項2】 前記金属支持体が合金鋼から成る請求項1記載の触媒素子。

【請求項3】 前記燃焼触媒が白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ランタン、テルビウム-セリウム-トリウム、ルテニウム、オスミウム、酸化ニッケル、酸化マグネシウムおよび酸化銅から成る群より選ばれる請求項1記載の触媒素子。

2

【請求項4】 前記貴金属が白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムおよびルテニウムから成る群より選ばれる請求項1記載の触媒素子。

【請求項5】 前記金属酸化物被膜がアルミナから成る請求項1記載の触媒素子。

【請求項6】 前記金属支持体が金属箔から成る請求項1記載の触媒素子。

【請求項7】 前記金属酸化物被膜および前記燃焼触媒がウォッシュコートスラリーとして前記耐酸化層上に設置される請求項1記載の触媒素子。

【請求項8】 前記耐酸化層が0.0001インチ (0.00254mm) 以下の厚さを持った連続被膜から成る請求項1記載の触媒素子。

【請求項9】 前記耐酸化層がプラズマ溶射法によって前記金属支持体上に設置される請求項1記載の触媒素子。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は燃焼触媒に関するものであって、更に詳しく言えば、支持すべき燃焼触媒の下方に保護用の貴金属被膜を含んだ耐酸化性の積層複合金属支持体に関する。

先行技術の説明

工業用ガスタービンエンジンからの望ましくない排出物を低減もしくは排除しようとする試みの中で、ガスタービン製造業者達は燃焼触媒の使用によってガスタービン燃焼器の反応域内における無炎燃焼を促進するという接触燃焼技術に着目した。通常の燃料を燃やすガスタービンエンジンから通例生じる主な排出物は、窒素酸化物、一酸化炭素および未燃焼の炭化水素である。ガスタービン燃焼器の反応域内において燃焼触媒を使用すると、燃料と空気とから成る希薄混合気の完全な燃焼が促進され、それによって望ましくない排出物が低減することになる。

残念ながら、ガスタービン燃焼器の反応域内における運転環境は接触反応器にとって苛酷であり、従ってその早期故障を誘起するのが通例である。工業用ガスタービンエンジンは長い運転期間にわたって機能を維持することが要求されるから、かかる早期故障は重大な問題を生じることになる。このようなわけで、本発明の完成以前には、ガスタービンエンジンにおいて接触燃焼技術が完全な成功を収めたとは言えなかった。

ガスタービン燃焼器の反応域内において使用した場合、セラミック支持体を有する接触反応器ベッドは特に早期故障を生じ易い。かかるセラミック支持体は、高温の排気ガスからの熱衝撃や機械衝撃並びにガスタービンエンジンのこの区域に存在する振動を受ける結果、割れおよびそれに続く破壊を生じるのが通例である。

金属支持体を有する接触反応器ベッドを使用した場合にはある程度の成功が得られたが、かかる触媒反応器ベッドは金属支持体の高温酸化に原因する破壊を受け易い。かかる金属支持体型の接触反応器ベッドにおいてはまた、金属支持体の高温融解に原因する破壊も認められている。

高温環境中において使用するよう設計された従来の金属支持体型接触反応器ベッドは、現在のところ、ハネカム状の支持構造物を成すように予め成形された耐熱合金箔の表面にセラミックウォッシュコートおよび触媒を直接に付加することによって製造されている。かかる製品の一例として、合金鋼から成る支持体上に白金触媒を付加して成る接触反応器ベッドが挙げられる。しかしながら、このような接触反応器ベッドは酸化環境中において高温に暴露された場合に上記のごとき高温酸化および高温融解を受け易いのである。

従って、酸化雰囲気中において長期の高温運転を可能にするような金属支持体型の接触反応器ベッドが要望されている。また、ガスタービン燃焼器の反応域内または

その他の高温酸化環境中において使用した場合における酸化およびそれに続く構造破壊に耐えるような高融点の金属箔を使用した接触反応器ベッドも要望されている。

発明の要約

本発明は上記のごとき要望を満たすために開発されたものであり、従って本発明の主たる目的は従来の製品の場合よりも高い運転温度に耐え得るような金属支持体型の接触反応器ベッドを提供することにある。本発明のもう1つの目的は、高効率のガスタービン燃焼器の反応域内または類似の環境中において長期間にわたり使用するために適した金属支持体型の接触反応器ベッドを提供することにある。

上記の目的は、金属箔支持体上に保護被膜を設置して金属箔支持体の酸化およびそれに続く構造破壊を防止することによって達成される。かかる保護被膜は、金属触媒を保持したセラミックウォッシュコートと高融点の金属箔との間に配置された貴金属被膜から成ることが好ましい。この場合、金属箔は接触反応器ベッドに対する構造支持材として役立つ一方、貴金属被膜は周期雰囲気中の酸素が金属箔に接触してそれを酸化するのを防止するために役立つ。このような被覆金属箔を用いて形成された接触反応器ベッドは、工業用ガスタービンエンジンの接触燃焼反応器ベッドとして使用するために特に適している。

上記のごとき本発明の目的、特徴および利点は、添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明を読むことによって一層明確に理解されよう。

好適な実施の態様の説明

第1図を見ると、本発明に従って高融点の金属箔支持体の表面上に保護用の貴金属被膜を設置して成る積層触媒素子が示されている。かかる触媒素子は高融点の金属箔支持体1を含んでいるが、これは炉の構成部品または耐熱被膜用として使用されるような任意の耐熱合金から成り得る。たとえば、金属箔支持体1を形成するためにアルミニウム-クロム-鉄系の合金「たとえばカンタル (Kanthal)」あるいはニッケル-クロム系またはニッケル-クロム-鉄系の合金（たとえばニクロム）を使用することができる。

金属箔支持体1を形成するためにはまた、鉄-クロム-アルミニウム-イットリウム系、ニッケル-クロム-アルミニウム-イットリウム系またはコバルト-クロム-アルミニウム-イットリウム系の合金を使用することもできる。なお、金属箔支持体1を形成するために好適な合金はフェクラロイ (Fecralloy) として知られる合金鋼であって、その典型的な組成は0.03%の炭素、0.30%のケイ素、15.80%のクロム、4.80%のアルミニウム、0.30%のイットリウムおよび残部の鉄から成っている。金属箔支持体1は、構造支持材としての要求を満たす任意所望の厚さを有するように形成することができる。たとえば、約0.006インチ (0.1524mm) の厚さ

を持った薄板として金属箔支持体1を形成すれば適当である。

金属箔支持体1の酸化を抑制するための保護被膜として、金属箔支持体1上に貴金属被膜2が設置される。金属箔支持体1については、高温酸化雰囲気暴露されることのある全ての表面を貴金属被膜2で被覆する必要がある。貴金属被膜2は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウムまたはそれらの混合物（もしくは化合物）から形成すればよい。初期においては、かかる貴金属被膜の設置方法に応じて溶解塩または微粉末の形態を有し得る。金属箔支持体1上に貴金属被膜2を薄い連続被膜として設置するためには、標準的なプラズマ溶射、電気めっきおよび蒸着のごとき方法および装置を使用することができる。なお、貴金属被膜2の適正厚さは約0.0001インチ（0.00254mm）以下である。

次に、セラミックウォッシュコート材料と触媒とを混合して成るウォッシュコートスラリー中に貴金属被膜2で被覆された金属箔支持体1を浸漬することにより、貴金属被膜2の表面上にウォッシュコート・触媒層3が設置される。かかるウォッシュコート・触媒層3はまた、先ずウォッシュコートスラリー中に被覆支持体を浸漬してウォッシュコートのみを設置し、次いでプラズマ溶射法に従ってウォッシュコート上に触媒を設置することによって形成することもできる。このように、ウォッシュコートおよび触媒は個別に（すなわち順次に）設置してもよいし、あるいは薄い被膜として一緒に設置してもよいのである。

ウォッシュコート材料としては、十分なBET表面積を持った熱安定性の金属酸化物被膜を形成するアルミナが通例使用される。ウォッシュコート安定剤としてセリアまたは酸化セシウムを使用することができる。アルミナ以外に、ジルコニアおよびトリアをウォッシュコート材料として使用することもできる。ウォッシュコート・触媒層3の適正厚さは、たとえば約0.0006インチ（0.01524mm）である。

ウォッシュコートと共に（あるいはウォッシュコート上に）設置されてウォッシュコート・触媒層3を形成する触媒は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ランタン、テルビウム-セリウム-トリウム、ルテニウム、オスミウム、酸化ニッケル、酸化マグネシウムおよび酸化銅から成る群より選ばれる。ウォッシュコート・触媒層3を設置した後、得られた積層触媒素子から接触反応器ベッドを形成し、次いでそれを炉内において焼成すればよい。なお、貴金属被膜2の熱処理は不要である。

上記のごときセラミックウォッシュコートは貴金属被膜2の表面に酸素が到達するのを妨げ、それによって貴金属表面2の酸化速度を低下させる。とは言え、セラミックウォッシュコートは酸素に対して不透過性のもので

はないから、貴金属被膜2の構造の完全性が維持されるかどうかはそれ自体の耐酸化性に依存する。ウォッシュコート・触媒層3は金属箔支持体1および貴金属被膜2に対して顕著な熱的保護（または熱的遮蔽）をもたらすわけではないが、貴金属被膜2を高温ガスによる浸食から保護するためには役立つ。

本発明に従って製造された積層触媒素子の使用温度は、約1800°Fから約2500°Fまでの範囲にわたる。貴金属被膜2が金属箔支持体1の酸化を防止し、それによって一定の暴露温度におけるその実用寿命を延長させるとは言え、金属箔支持体1の酸化の程度は時間および温度に応じて変化する。それ故、かかる積層触媒素子の正確な実用寿命は簡単には求められないが、8000時間の有効寿命が可能であると考えられている。本発明に従って積層触媒素子を製造するための一実施例において使用される各種材料の融点は下記の通りである。

フェクラロイ 鋼箔	1375~1550°C
白金被膜	1773°C
アルミナウォッシュコート	1865~2032°C
パラジウム触媒	1554°C

自明のことながら、高融点の金属箔支持体1は第1図に示された積層触媒素子から形成された接触反応器ベッドに対する構造支持材として役立つ。また、貴金属被膜2は金属箔支持体1の酸化を防止すると共に、その触媒活性によって化学反応を促進するために役立つ。更にまた、ウォッシュコート・触媒層3はその触媒活性に基づいて化学反応を一層促進するために役立つ大きい表面積を提供する。

上記のごとくにして製造された積層触媒素子を使用することにより、ハネカム構造の接触反応器ベッドを形成することができる。このようにすれば、流れ抵抗を最小限に抑えながら該ベッドを通過する反応体に対して最大の表面積を提供することができる。こうして形成された接触反応器ベッドは、高効率ガスタービン燃焼器の反応域のごとき高温酸化環境中において使用するのに適している。特にそれは、大形の工業用ガスタービンエンジンにおいて排気中の排出物を低減させるために好適に使用される。

本発明に従って製造された接触反応器ベッドまたは触媒素子は、従来の製品に比べて実用寿命の延長を示す。金属箔支持体1とウォッシュコート・触媒層3との間に貴金属被膜2を追加したことは、金属箔支持体1の酸化の防止および化学反応の促進に役立つばかりでなく、ウォッシュコートに付加された触媒に対する予備の触媒を提供することにもなる。たとえば、ウォッシュコートに付加された触媒が接触反応器ベッドの実用寿命期間中のある時点において失われた場合には、貴金属被膜2が耐酸化性の保護被膜としてばかりでなく触媒としても作用することになる。

以上、好適な実施の態様に関連して本発明が記載され

た。なお、本発明の範囲から逸脱することなしに様々な変更態様が可能であることを理解すべきである。

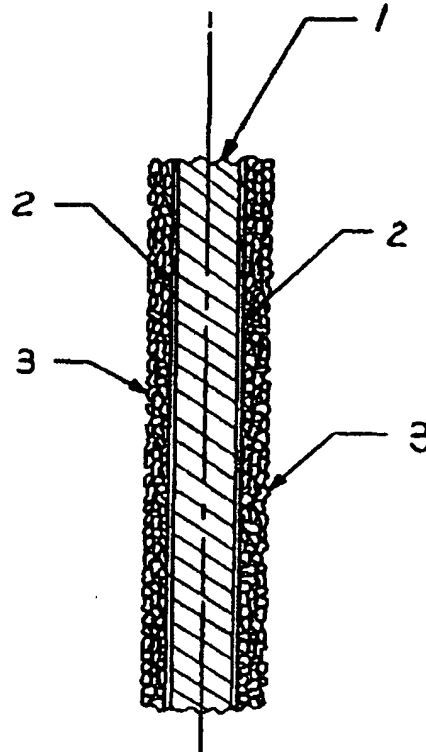
【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明に従って製造された金属支持体型の積

層触媒素子の部分断面図である。

図中、1は金属箔支持体、2は貴金属被膜、そして3はウォッシュコート・触媒層を表わす。

【第1図】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

F 01 N 3/28

3 0 1

B 01 J 23/56

3 0 1 A

F 2 3 R 3/40

B 01 D 53/36

1 0 4 Z

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

B01J 21/00 - 38/74